

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

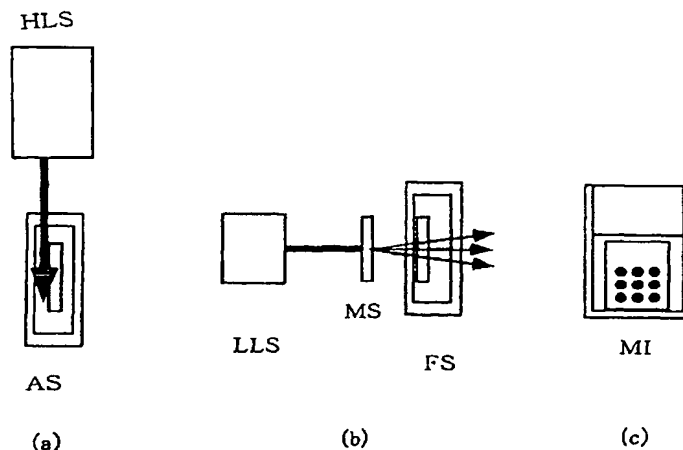
(10) 国際公開番号  
WO 2004/005578 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 24/00, 26/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007929 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 淳 (YAMADA, Sunao) [JP/JP]; 〒811-0113 福岡県糟屋郡新宮町桜山手2丁目16-1 Fukuoka (JP). 新留 康郎 (NIIDOME, Yasuro) [JP/JP]; 〒812-0053 福岡県福岡市東区箱崎5-4-1 2-1 2 1 5 Fukuoka (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 23 日 (23.06.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2002-197212 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP (81) 指定国 (国内): US.  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING FINE STRUCTURE OF A GROUP OF METAL FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: 金属微粒子群の微細構造形成方法



(57) Abstract: A method for forming a fine structure of metal fine particles includes a step [Fig. 1 (a)] of replacing a part of metal fine particles stabilized by a dispersion stabilizer desorbed when irradiated with an electromagnetic wave of high energy and/or high energy density with a dispersant desorbed from the surfaces of the metal fine particles when irradiated with an electromagnetic wave of a lower energy and/or a lower energy density and/or a compound having no bindability to the metal fine particles so as to prepare a colloid solution of the fine metal particles, irradiating the colloid solution with the electromagnetic wave of high energy and/or high energy density, and thereby improving the photosensitivity of the metal fine particle dispersed solution, and a step [Fig.1 (b)] of irradiating the metal fine particle dispersed solution having the improved photosensitivity with an electromagnetic wave of a lower energy and/or a lower energy density, and fixing the metal fine particles to a desired fine structure corresponding to the irradiation with the electromagnetic wave of the lower energy and/or the lower energy density on the surface of the base.

(57) 要約: 高エネルギーの電磁波および/または高エネルギー密度の電磁波の照射により脱離する分散安定剤で安定化した金属微粒子の一部をより低いエネ

[続葉有]



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ルギーの電磁波および/またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および/または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物で置換して調製した金属微粒子のコロイド溶液に、前記高エネルギーの電磁波および/または高エネルギー密度の電磁波を照射し金属微粒子分散液の光感度を向上させる工程[図1(a)]、前記光感度を上げた金属微粒子分散液に、より低いエネルギーの電磁波および/またはより低いエネルギー密度の電磁波を照射して、基体表面に前記低いエネルギーの電磁波および/またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射に対応する所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する工程[図1(b)]を含む金属微粒子の微細構造を形成する方法。

## 明 細 書

## 金属微粒子群の微細構造形成方法

## 技術分野

本発明は、金属微粒子分散液に高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波を照射し、前記電磁波の照射により前記電磁波より低いエネルギーの電磁波のおよび／またはより低いエネルギー密度の電磁波照射により凝集した前記金属微粒子からの微細金属が基体表面に固定される活性化され光増感された金属微粒子分散液を生成させる工程、および前記活性化され光増感された金属微粒子分散液に前記低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波を照射して、前記低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射に対応して金属微粒子を凝集し基体表面に固定する工程を含む、基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を凝集、固定する方法に関する。

## 背景技術

貴金属微粒子、例えば金微粒子は、種々の機能性材料を形成する基本材料として注目されている。特に、前記金属微粒子からなる、または前記金属微粒子を表面に形成した基材は、前記金属微粒子特有の効果と、前記金属に親和性の基を有する化合物を自己組織的に非共有結合的または共有結合的に結合するという機能を持つために、これらの特性を利用して、幅広い分野において利用されている。

この様な中で、本発明者らは、前記金属微粒子を紫外光以上の波長の光に対して透明な材料、不透明な材料からなる種々の基体上に固定する方法を提案してきた。

例えば、前記金属微粒子の有機溶媒分散液に基板を浸漬し、紫外～近赤外域の波長のレーザー光を照射することにより前記金属微粒子分散液からの金属粒子を前記基材表面に固定する技術を開発し、提案している（特開2001-149774号、特開2002-88487号）。

しかし、これらの方法では、紫外域～近赤外域のいわゆる光を使用するものであり、前記光が到達する表面部位への固定に限定されるもので、前記光が到達できない部分、例えば前記光が透過できない部材の背面、すなわち、光照射側と反対の側、特に、前記光が不透過の筒状部品（中空部を有する部材）などの内壁などへ金属微粒子を固定化することができないので、紫外域～近赤外域の光に対して不透明な部材を透過する放射線、例えば波長が $0.001\text{ nm} - 10\text{ nm}$ の電磁波、で前記金属微粒子分散液中の前記金属微粒子を照射し、前記金属微粒子分散液と接触している少なくとも前記放射線が透過した側の前記不透明な部材の表面に、前記放射線に対応するように前記放射線が照射された前記金属微粒子を、固定する金属微粒子の固定方法を提案した（特願2002-144378、平成14年5月20日）。

本発明者らは、更に金属微粒子分散剤の組成と前記微粒子の分散安定性および光反応性について、前記金属微粒子の表面修飾化合物として、1-ドデカンチオールを単独で用いた場合と前記1-ドデカンチオールの5%または10%をジチオール類 $[\text{SH}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{SH}]$ 、 $[\text{SH}(\text{C}_{10}\text{H}_{120})\text{SH}]$ で置換した場合の金属微粒子分散

## 3

液の光反応性について検討し、10%をSH( $C_6H_{12}$ )SHで置換した場合、光反応性の高い金属微粒子分散液が得られることが分かったことを報告している〔第38回 化学関連支部合同九州大会 講演予稿集；演題1.46 パルスレーザー照射による表面修飾金ナノ粒子の固定化(1)：ジチオール修飾の効果(2001年7月19日、)文献1、2001年光化学討論会、日本分析化学会第50年会、第20回固体・表面光化学討論会、講演発表。〕。

また、前記微粒子金属による共鳴ラマンセンサーとしての機能性の向上を利用する測定技術への応用などを示唆してきた。また、前記金属は、適当な化学構造の末端のチオール基、アミノ基、シリル基、またはシアノ基と非共有結合的または共有結合的に結合するので、前記基を持つ化合物を自己組織化する機能を持つことが知られている。

前記自己組織化する化合物の特徴は、前記金属に結合する、チオール基、アミノ基、シリル基、またはシアノ基を末端に有し、かつ分子が単分子膜に近い構造で配列する分子間力が働く化学構造、例えば長鎖のアルキル構造など親油性の化学構造を有している。更に前記化学構造の他に適当な化学構造を認識する官能基、例えば抗原-抗体の関係の基を持たせることにより、前記関係を利用したセンサーとして利用できる。また前記配列をエネルギー集約可能な構造にすることにより、前記化合物が発する信号の増強機能を発現する前記金属微粒子群の微細構造系を構築できる。

そのためには、前記機能を有効に利用できるように前記金属微粒子の微細構造を適当な基体表面に固定できる手段の確立が重要である。

## 4

前記本発明者らが提案した金属微粒子のコロイド溶液から電磁波の照射により基体表面上に前記金属微粒子からの金属微粒子を凝集、固定する方法では、比較的高エネルギーの電磁波の照射が必要であり、そのような高エネルギーの照射は、基体を損傷したり、フォトリソグラフィなど介して照射する場合には、前記フォトリソグラフィを損傷するなどの問題が存在する。従って、前記問題を排除した、前記のような広い産業分野での利用が期待できる基体表面への金属微粒子の固定方法の技術の確立が期待される。

本発明の課題は、前記基体の損傷、フォトリソグラフィの損傷といった不都合を取り除いた新規な基体表面への金属微粒子の固定方法、特にフォトリソグラフィなどを利用した比較的簡易な方法により基体表面へ金属微粒子を微細構造に固定する方法を提供することである。

そこで、前記課題を解決方法を検討する中で、前記本発明者らが研究発表した金属微粒子のコロイド分散液を調整する際に用いられた分散安定剤であるn-デシルチオール(1)の10%を比較的分散安定性の小さい1,6-ヘキサジチオール(2)のような、比較的小さなエネルギーで金属微粒子の凝集、固定を誘起できる化合物で置換することにより、光反応性が改善されたことを考慮して、比較的小さなエネルギーで金属微粒子の凝集、固定を誘起できる金属微粒子のコロイド分散液系を構築できないか鋭意検討した。

その中で、分散安定剤により被覆処理した金属微粒子を1,6-ヘキサジチオール(2)のような、比較的小さなエネルギーで金属微粒子の凝集、固定を誘起できる化合物を添加した有機溶媒に分散して調製した金属微粒子のコロイド分散液系に比較的高強度および／または高密度の電磁波を照射処理することにより、比較的小さなエ

エネルギーで金属微粒子の凝集、固定ができることを発見し、前記課題を解決した基体表面へ金属微粒子を微細構造に固定する方法を確立することができた。

#### 発明の開示

本発明は、（１）高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波の照射により脱離する分散安定剤で安定化した金属微粒子を、より低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物を含有する溶液から前記分散安定剤の一部を前記分散剤および／または化合物で置換して調製した金属微粒子のコロイド溶液に、前記高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波を照射することにより金属微粒子表面の前記分散安定剤の一部を脱離させ、かつ前記分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径の２～１００倍程度の凝集を起こさせる程に活性化され光感度を上げた金属微粒子分散液を生成させる前記高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波を照射する工程、前記活性化して光感度を上げた金属微粒子分散液に前記より低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波を照射して、基体表面に前記より低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射に対応する所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法である。

好ましくは、（２）前記金属微粒子の分散安定剤が金属微粒子と親和性の高い置換基としてチオール基、アミノ基、シリル基、また

はシアノ基を有する化合物、例えば、炭素数10以上の直鎖のアルキル基と結合している化合物である前記(1)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法であり、より好ましくは、(3)分散安定剤が金属化合物を化学還元して金属コロイド溶液を製造する際に用いられるものである前記(2)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法である。

また、好ましくは、(4)金属微粒子の分散安定剤より低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物が溶媒親和性部分が小さいおよび／または前記電磁波を吸収して脱離を誘起する化合物である前記(1)、(2)または(3)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法である。

一層好ましくは、(5)分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が1nm～100nmである前記(1)、(2)、(3)または(4)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法であり、より一層好ましくは、(6)分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が2nm～30nmである前記(5)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法である。

好ましくは、(7)分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒である前記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)または(6)の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法である。



第1図は、本発明の2段階照射による金属ナノ粒子固定化の原理を説明するものであり、(a)は、高強度光源HLSから高強度パルス光（前期レーザーの2倍波（532nm）、10Hz、33mJ／パルス）の照射による溶液中粒子の活性化工程（AS）、および(b)弱強度光源LLSを用いてマスクMSを介してパターン化した光（前期レーザーの7mJ／パルス）を照射して固定化（FS）する工程により、(c)マイクロアレイ化した金属ナノ粒子固定パターン（MI）が形成される

第2図は、DTAu（△、コロイド溶液1）とHDAu（○、コロイド溶液2）の固定量の違いを示す。同じ照射エネルギーであれば、DTAu（○）の方が多くの金が固定されることが分かった。そのことは、コロイド溶液2のジチオール置換した金ナノ粒子の低強度レーザー照射時間（分）と金ナノ粒子固定量の関係から明らかである。

第3図は、固定された金ナノ粒子のSEM像（33mJ／パルス）によって固定化された金ナノ粒子のパターンを観察した顕微鏡写真である。

第4図は、本発明の技術の2段階照射（33mJ／パルス、7mJ／パルス）によって固定化された金ナノ粒子のパターンの特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A．金属微粒子の調製；

本発明の金属微粒子を固定する方法で使用する金属微粒子の溶液

とは、粒径 1 nm から 100 nm、好ましくは 2 nm から 30 nm の金属微粒子の溶液であり、粒子表面をドデカンチオールのように電磁波照射によって幾分脱離するような分散安定剤で保護した粒子を分散したコロイド溶液である。粒径の大きい粒子の光反応性は、粒径の大きさと関連して向上するが、凝集し易く分散安定性が悪く保存に適さない。一方で、粒径が 2 nm 以下の、比較的小さい粒子は分散安定性に優れているが、比較的小さいエネルギーの光を吸収しにくく光活性化しにくい。

本発明の基本的な考えは、利用するまで分散安定性を維持でき、使用時に比較的小さなエネルギーで所望の微細構造に前記金属微粒子を固定できるように、前記分散安定剤の一部を前記分散安定剤より低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散性および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物で置換することにより、光照射による活性化を効率的に付与することを可能にするものである。前記活性化の向上は安定分散金属微粒子の粒径の 2 ～ 100 倍程度の 2 nm ～ 30 nm の金属微粒子の分散系を生成できる金属微粒子のコロイド溶液を調製して用いることである。

前記金属微粒子のコロイド溶液を構成する金属としては、Ag、Au、Pt、Cuなどのプラズモン吸収バンドをもつものを挙げることができる。金微粒子の場合は、レフ(Leff)らの手法(J. Phys. Chem., 99, 7036(1995))を用いて 10 nm 以下のサイズの粒子を容易に調製することができる。この手法では、調製され系に生成した金属微粒子を分散安定化するドデカンチオールが添加されているので、前記分散安定剤で保護され、トルエンやシクロヘキサ

ンなどの有機溶媒、特に低極性溶媒中に安定に分散可能である。

上記方法で調製された金微粒子の場合には、分散安定剤であるドデカンチオールと少量の低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する前記分散安定剤程の分散性および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物を同時に含有する分散液に分散し、前記調整後の微粒子表面に吸着しているドデカンチオールの一部を前記化合物で置換できるようにする。前記置換する化合物が1, 6-ヘキサンジチオールやシクロヘキサチオールの場合には、ドデカンチオールの5%程度の置換では分散安定性はほとんど損なわれない。他の前記化合物としては、金属ナノ粒子の光反応性を向上させる各種色素のように自身が光を吸収する化合物、特に色素自身の光反応性によって粒子表面から効率よく脱離する色素を置換しておくことが有効である。しかし、上記のジチオール化合物やシクロヘキサチオールのように、照射した光（電磁波）を吸収しない化合物でも、金属微粒子の溶液中での分散安定性を著しく低下させる、例えば約10%の置換によって、低いエネルギーの電磁波および／または低いエネルギー密度の電磁波による固定化の効率を大幅に向上させることもできる。

#### B. 活性化；

前記金属微粒子の分散系に比較的高強度エネルギーの電磁波を照射することにより金属微粒子表面の分散安定剤の一部を脱離させ、分散系中の金属微粒子の凝集性を向上させる。例えば、Nd-YAGレーザーの2倍波を照射する場合は20 mJ / パルス～60 mJ / パルスの照射光強度で10秒～3分程度の照射を行うことが好ましい。過剰の照射光強度と照射時間は溶液の凝集・沈澱を引き

## 10

起こし、低すぎる照射光強度では粒子の活性化を行えない。また、活性化のための光（電磁波）照射は固定化を行う際に光を照射する方向とは別の方向から行うことが好ましい。基材近傍の粒子のみを活性化することで溶液中の粒子の凝集・沈殿を抑制することにより基材への固定化効率を格段に向上させることができる。

## C．粒径制御；

高強度の電磁波を照射された粒子は保護剤の脱離によって凝集し、さらに吸収した電磁波のエネルギーによって融解し粒子サイズの成長が起こる。照射する電磁波の波長やエネルギー、および微粒子表面の前記分散安定剤と前記化合物の種類と置換分率によって固定される粒子の粒径を制御することができる。

## D．固定化；

前記比較的高強度の光照射により活性化された金属微粒子は比較的低強度の電磁波照射によって容易に凝集、固定するに至る。例えば、Nd-YAGレーザーの2倍波(532nm)ならば6mJ/パルス以下の照射でも粒子を基材表面に固定することができるが、比較的高強度の光照射による活性化のプロセスを行わない場合には固定化は全く進行しない。固定用の光としては、比較的低強度のパルス光源に限らず、CWレーザーや紫外光が利用可能である。

## E．パターン化；

固定用の光をクロム蒸着マスクなどを通して照射することにより、粒子が固定される部分をパターン化できる。コヒーレントなCWレーザーを用いれば粒子固定のパターン化に回折パターンジェネレーターを利用できるので、より簡便な固定部分のパターン化が可能である。粒子活性化に用いる高強度のパルスレーザーをそのまま固

## 1 1

定のパターン化に用いることも可能であるが、マスクにダメージを与える為、高強度のレーザービームを空間的にスキャンする高価な装置が必要である。

## F. 凝集状態制御；

高強度のパルスレーザーを粒子溶液に照射すると粒子は吸収した光子のエネルギーによって融解し球形の孤立粒子となって固定される。粒子固定に比較的低強度の電磁波を用いる場合は粒子の融解が起こりにくい。したがって溶液中の凝集構造をほぼ保持した状態で粒子凝集体を基材に固定できる。粒子の凝集構造を制御することで、粒子群としての特性を設計することが可能となる。例えば、表面増強ラマンや表面増強赤外吸収のセンサーに適した粒子凝集構造を実現できる。

## 実施例

以下、参考例と実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

## 実施例 1

## 参考例 1

## 金ナノ粒子の固定促進

工程 1；金微粒子の調製にはレフ（L e f f）らの文献の手法を用いた。塩化金酸をテトラオクチルアンモニウムブロミドで有機相（トルエン）に移動させ、ドデカンチオール（D T）共存下（A u：D T = 1：1）で水素化ホウ素ナトリウムにより還元して D T で表面修飾した金ナノ粒子（D T A u、 $22 \pm 0.5 \text{ nm}$ ）を調製した。この粒子をシクロヘキサンに分散し（ $0.43 \text{ mg/mL}$ ）（コロ

## 1 2

イド溶液 1)、レーザー照射実験に用いた。

工程 2 ; 前記工程 1 で調製した D T A u 粒子を、D T 0 . 9 m M へキサジチオール (H D) 0 . 1 m M 含むシクロヘキサン溶液に分散し、前記 D T A u 粒子表面の D T の一部を H D に置換した金ナノ粒子 (H D A u、 $27 \pm 0.5$  nm) を調製した。チオール溶液中の H D A u は洗浄後、シクロヘキサンに分散し ( $0.32$  mg / mL) レーザー照射実験に用いた (コロイド溶液 2)。

2 種類のコロイド溶液 (1, 2) の吸収スペクトルを測定し、シクロヘキサンを徐々に加えることにより  $532$  nm での吸収ピークの吸光度が  $0.5$  になるように調製した。

金属微粒子固定基板の調製 ;

カバーガラス (Matsunami,  $18 \times 18$  mm,  $0.12 - 0.17$  mm) を沸騰したアンモニア水 (28%) / 過酸化水素水 (30%) (1 : 1) 混合溶液に数分間浸漬し、表面を親水処理した。

金属微粒子の固定 ;

ガラスセル ( $20 \times 10 \times 5$  mm) 中の D T A u (コロイド溶液 1) または H D A u 溶液 (コロイド溶液 2) に浸漬し、N d - Y A G レーザー (Continuum 社製、Surelite I) の 2 倍波 ( $532$  nm、 $10$  Hz、 $33$  mJ / パルス (pulse) を照射した [第 1 図 ; (a) は、高強度光源 H L S からの高強度のパルス光 (H L S) 照射 (この場合は同じレーザーを用い、強度を変えて使用している。) による溶液中粒子の活性化工程 (A S)、(b) は弱強度光源 L L S からの光をマスク (M S) を介してパターン化した弱強度のパルス光により固定化する工程 (F S)、前記各工程により (c) マイクロアレイ化した金属ナノ粒子固定パターン (M I) ]。基板上に固定され

## 1 3

た金の紫外可視吸収スペクトルはマルチチャンネル分光器(Ocean Optics 社製、S1024DW)を用いて測定した。その後、カバーガラスを王水に浸漬して表面の金を溶解し、ICP-MS(横河アナリティカルシステムズ PMS2000)による固定した金の定量を行った。また、金微粒子を固定した基板表面をSEM(Hitachi S-5000)により観察した。第2図にDTAu(コロイド溶液1)とHDAu(コロイド溶液2)の固定量の違いを示す。同じ照射エネルギーであれば、HDAuの方が多くの金が固定されることが分かった。第3図に固定されたHDAu粒子のSEM像を示す。DTAuと比較してかなり粒径の大きい粒子が固定されており、ジチオール置換は固定粒子のサイズにも影響を与えることが分かった(2001年光化学討論会、日本分析化学会第50年会、第20回固体・表面光化学討論会、講演発表。)。この場合のマスクの損傷は、肉眼や顕微鏡観察による限り認められなかった。

## 実施例 1

ここでは、前記コロイド溶液2を用い、活性化工程を設けた場合の金属微粒子の固定化の光固定特性を示す。

HDAu(コロイド溶液2)のシクロヘキサン溶液(吸光度0.5)に約33mJ/パルスで5分照射して溶液を活性化した〔第1図の(a)の工程〕。クロム蒸着テストパターンをマスク(MS)として利用して、7mJ/パルス(pulse)で5分照射して金ナノ粒子の固定パターンを作成した〔第1図の(b)の工程〕。クロム蒸着マスク(MS)は33mJ/パルス(pulse)の照射では激しく損傷を受けるので、直接固定パターンの作成には使用できない。前記7mJ/パルス(pulse)の照射で固定された金ナノ粒子のパ

## 14

ターンを図4に示す〔第1図の(c)の工程に対応〕。マスクに損傷を与えることなく、基板表面に金粒子をパターン化して固定することができた。セルの外側にクロム蒸着マスクを設置するという方法で数十マイクロメートル程度の分解能が容易に得られることが分かった。

以上のことから、少なくとも2工程の電磁波の照射により金属微粒子分散液から前記金属微粒子を凝集、固定することにより、金属微粒子凝集からなる微細構造を、短時間で、基体材料などが電磁波により劣化させられることなく形成できるという効果がもたらされることが分る。

#### 産業上の利用可能性

本発明では、金属微粒子の分散安定剤の一部を前記分散剤よりも低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する前記分散剤程の分散性を持たない化合物含有で置換し、溶液中で金属微粒子をあらかじめ光活性化する事により、引き続く基材への固定化に要する照射エネルギーと照射時間を大幅に低減することが実現できた。その結果、金属微粒子(群)のパターン固定を従来技術に比べて格段に改善でき、マイクロアレイセンサーなどの製造技術としての応用が可能となった。



## 請 求 の 範 囲

1. 高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波の照射により脱離する分散安定剤で安定化した金属微粒子を、より低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物を含有する溶液から前記分散安定剤の一部を前記分散剤および／または化合物で置換して調製した金属微粒子のコロイド溶液に、前記高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波を照射することにより金属微粒子表面の前記分散安定剤の一部を脱離させ、かつ前記分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径の2～100倍程度の凝集を起こさせる程に活性化され光感度を上げた金属微粒子分散液を生成させる前記高エネルギーの電磁波および／または高エネルギー密度の電磁波を照射する工程、前記活性化して光感度を上げた金属微粒子分散液に前記より低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波を照射して、基体表面に前記低いエネルギーの電磁波および／またはより低いエネルギー密度の電磁波の照射に対応する所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

2. 金属微粒子の分散安定剤より低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物が溶媒親和性部分が小さいおよび／または前記電磁波を吸収して脱離を誘起する化合物である請求の範囲1に記載の基体表面に所望の微細

## 1 6

構造に前記金属微粒子を固定する方法。

3. 金属微粒子の分散安定剤が金属微粒子と親和性の高いチオール基、アミノ基、シリル基、またはシアノ基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲1に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

4. 金属微粒子の分散安定剤が金属微粒子と親和性の高いチオール基、アミノ基、シリル基、またはシアノ基を有する化合物であり、金属微粒子の分散安定剤より低いエネルギーの電磁波の照射により前記金属微粒子表面から脱離する分散剤および／または金属微粒子に対する結合性を有しない化合物が溶媒親和性部分が小さいおよび／または前記電磁波を吸収して脱離を誘起する化合物である請求の範囲1に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

5. エネルギー強度の異なる電磁波および／またはエネルギー密度の異なる同種の電磁波を組み合わせて、少なくとも1段階の高エネルギー強度および／または高エネルギー密度の電磁波の照射工程および少なくとも1段階の低エネルギー強度および／または低エネルギー密度の電磁波の照射工程の少なくとも2段階の照射工程を行う請求の範囲3に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

6. エネルギー強度の異なる電磁波および／またはエネルギー密度の異なる同種の電磁波を組み合わせて、少なくとも1段階の高エネルギー強度および／または高エネルギー密度の電磁波の照射工程および少なくとも1段階の低エネルギー強度および／または低エネルギー密度の電磁波の照射工程の少なくとも2段階の照射

## 1 7

工程を行う請求の範囲 4 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

7. 分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が 1 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求の範囲 6 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

8. 分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が 1 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

9. 分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が 1 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求の範囲 3 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

10. 分散安定剤で安定化した金属微粒子の粒径が 1 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求の範囲 4 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

11. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

12. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲 3 に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

13. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲 4 に記載の基体表面

## 18

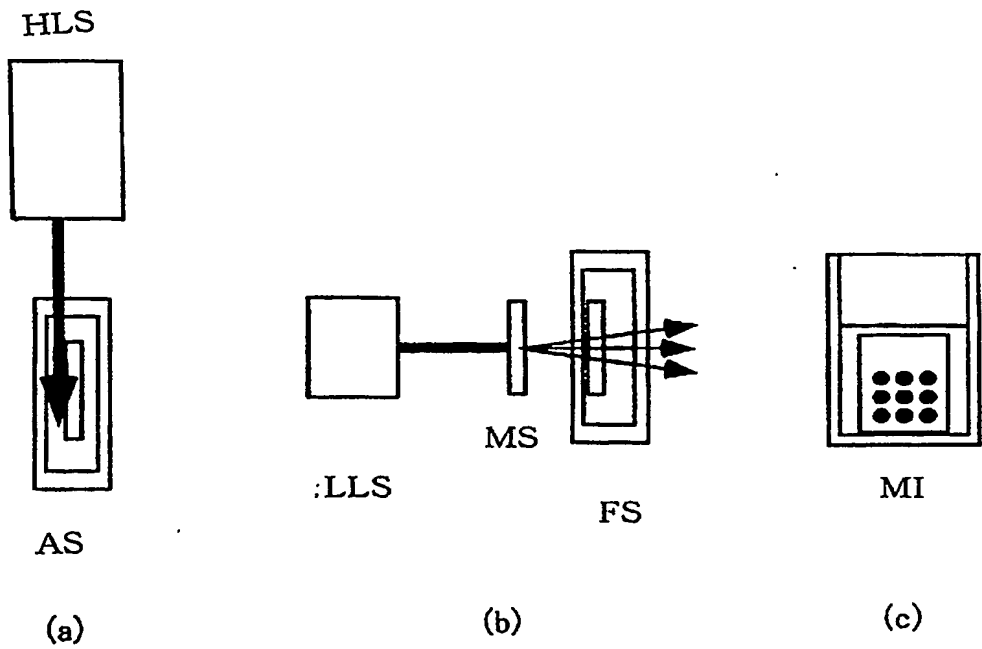
に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

14. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲5に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

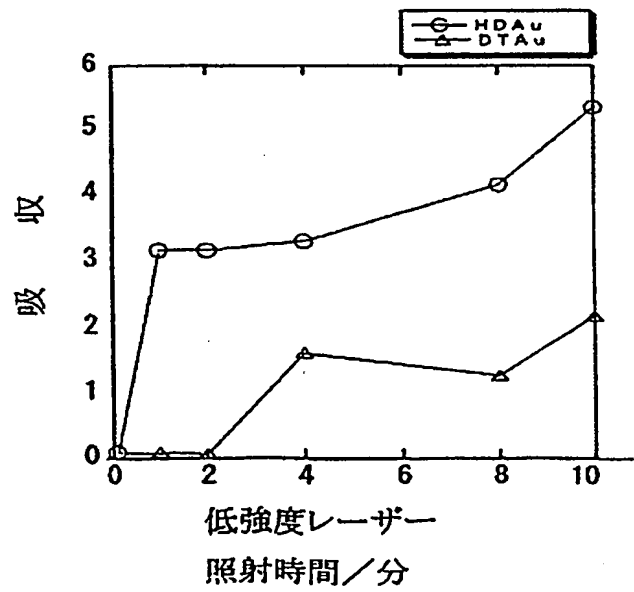
15. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲6に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

16. 分散溶媒が脂環式炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種からなる有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲7に記載の基体表面に所望の微細構造に前記金属微粒子を固定する方法。

第 1 図

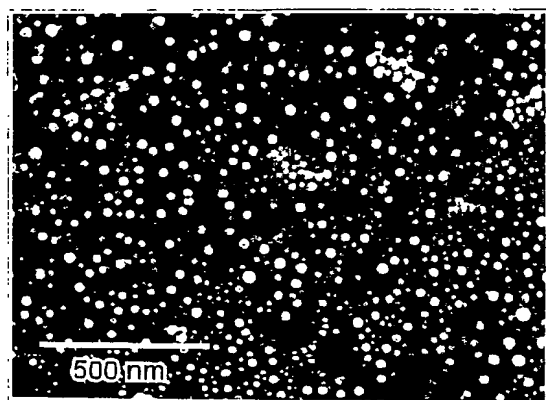


第 2 図

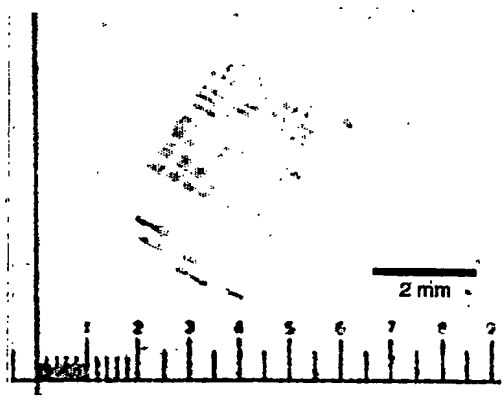


2 / 2

第 3 図



第 4 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07929

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C24/00, 26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C24/00, 26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-234356 A (Seiko Epson Corp.), 31 August, 2001 (31.08.01), (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 September, 2003 (19.09.03)

Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 24/00, 26/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 24/00, 26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001—234356 A (セイコーエプソン株式会社) 2001.08.31 (ファミリーなし)	1—16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423